

ser. 10/649,868

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48875

(P 2 0 0 1 - 4 8 8 7 5 A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07D333/20		C07D333/20	2K002
C09K 9/02		C09K 9/02	B 4C023
G02F 1/313		G02F 1/313	
1/361		1/361	
1/365		1/365	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全15頁)			

(21) 出願番号 特願2000-87321 (P 2000-87321)
(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)
(31) 優先権主張番号 特願平11-150655
(32) 優先日 平成11年5月28日 (1999.5.28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(72) 発明者 福留 正人
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内
Fターム (参考) 2K002 AA01 AB04 BA01 CA05 EA04
FA08 HA16
4C023 CA07

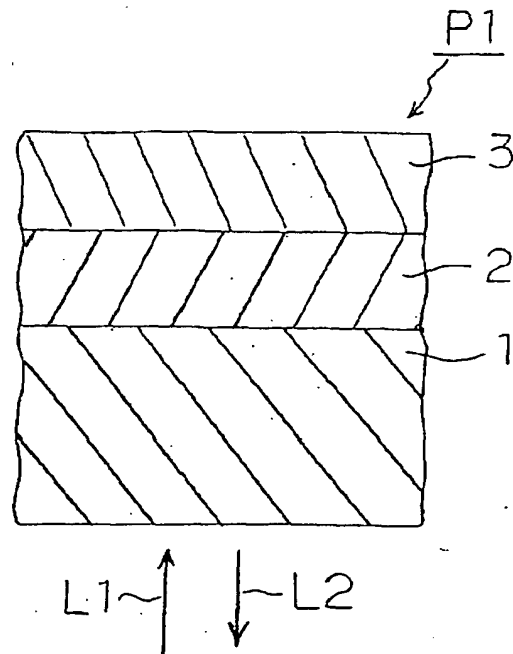
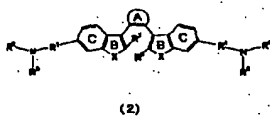
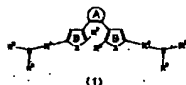
(54) 【発明の名称】 フォトクロミック化合物およびそれを用いた光機能素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子樹脂媒体中に分散させなくとも、フォトクロミック材料単独でアモルファス薄膜を形成させることが可能な優れたフォトクロミック材料およびそれを用いた光機能素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、下記式(1)又は式(2)で表せるフォトクロミック化合物およびそれらから成る薄膜を形成して光機能素子P1とする。

(式中、R¹ ~ R⁶ はアリール基、R⁷、R⁸ はH、アルキル基、アルコキシ基、Xは酸素原子、硫黄原子又は窒素原子、環Aは脂肪族環、芳香族環、酸無水物又はマレイミド基を表す。)

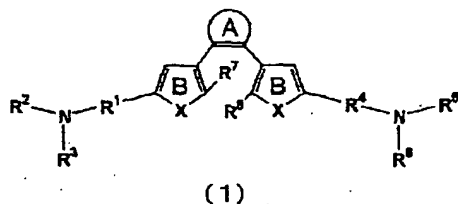


1

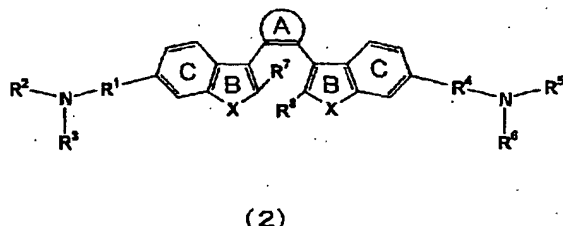
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)又は式(2)で表されるフォトクロミック化合物。

【化1】



【化2】



(ただし、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は、各々アリール基又は一部が置換されたアリール基とし、 R^7 , R^8 は、各々水素、アルキル基又はアルコキシ基とする。Xは酸素原子、硫黄原子又は窒素原子とする。環Aは脂肪族環、芳香族環、酸無水物又はマレイミド基から成るものとし、環B、環Cは、各々一部に置換基を有していてもよいものとする。)

【請求項2】 請求項1に記載のフォトクロミック化合物から成る薄膜に光を照射することにより情報の記録を行わせるように成した光機能素子。

【請求項3】 請求項1に記載のフォトクロミック化合物から成る薄膜を光スイッチ用の光伝送路に用いたことを特徴とする光機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なフォトクロミック化合物およびそれを用いた光機能素子に関するものであり、特に光情報処理分野に好適なものに関する。

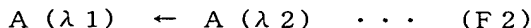
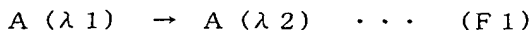
【0002】

【従来技術とその課題】 フォトクロミック材料は、光の照射により状態の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子又は分子集合体を含むものであり、光化学反応によって分子構造が変化し、この変化に応じて光吸収係数、屈折率、旋光性あるいは誘電率等の光学特性を可逆的に変える性質を有している。そして、これらの光学特性の差を利用することにより、情報の記録・再生が行え、分子構造を元に戻すことにより情報の消去も可能となる。

【0003】 フォトクロミック材料の示す可逆的な光異性化反応は、簡潔には下記式(F1)、(F2)に示す通りとなる。

【0004】

2



ここで、 $A(\lambda 1)$, $A(\lambda 2)$ は、各々吸収スペクトルの異なる異性体であり、上記式(F1)は波長 $\lambda 1$ の光照射による異性化反応、式(F2)に波長 $\lambda 2$ の光照射による異性化反応である。

【0005】 フォトクロミック材料を光記録媒体として用いる場合、波長 $\lambda 1$, $\lambda 2$ のうち、一方の波長の光を記録光としてデータを記録することができる。また、記録されたデータは光を吸収することによって読み出す(再生する)ことができ、もう一方の波長の光照射によりデータの消去が可能である。

【0006】 通常は、上記のように異性体間の吸光度の差(透過率変化)によってデータの読み出しが行われる。この吸光度の差が大きいほど良好な再生信号、すなわち高いC/N比が得られる。

【0007】 また、フォトクロミック材料を光記録媒体等の光機能素子に应用する場合、フォトクロミック材料を含有させた薄膜の形成が必要となる。これまで、フォトクロミック材料をポリメチルメタクリレートやポリスチレンなどの高分子マトリックス中に分散させる方法が一般的に用いられていた。

【0008】 とところが、フォトクロミック材料は高濃度になるほど変換率が低下し、高分子100重量部に対して30重量部程度の濃度で最大となることが知られている。さらに、フォトクロミック材料物の中には、高分子との相溶性が悪く、分散性も悪いという問題を有している。その結果、これまで十分な特性が得られていなかった。

【0009】 そこで、このような状況に鑑みて結晶状態でフォトクロミック特性を有するジアリールエテン化合物が提案されており、結晶状態でフォトクロミック特性を有するジアリールエテン化合物は、高分子樹脂中に分散させなくとも、蒸着等により高い吸光度を持つフォトクロミック薄膜を形成できる(M. Irie, Chem. Lett. 899(1995)、特開平8-1199633号等を参照)。

【0010】 しかしながら、このフォトクロミック化合物から成る結晶膜は、真空蒸着法などにより形成させる必要があり、従来のものに比して量産性において劣るという欠点を有する。

【0011】 上述したように、通常は、吸収の差によってデータを読み出しているが、フォトクロミック反応自体がしきい値を持たないので、この方法では再生時にデータの破壊が生じ、多数回データを読み出すことができない。このため、非破壊にデータを読み出すことが、フォトクロミック光メモリの課題の一つとなっている。

【0012】 非破壊読み出しを達成するには、以下の2つの方法が考えられる。①光反応にしきい値を持つフォトクロミック材料や3つの異性体が反応する材料を得る。

②吸収を伴わずにデータを読み出す方法を採用する。例

えば、フォトクロミック反応が誘起しない波長の光を読み出し光とし、位相コントラスト（屈折率変化）を用いて読み出す。

【0013】フォトクロミック材料は、光照射によって屈折率が可逆的に変化するフォトリフラクティブ効果を有しているため、この効果を利用して光メモリに応用することができる。すなわち、フォトクロミック反応により媒体に記録したビットデータを、屈折率差として読み出すことができる。

【0014】光照射によって屈折率が可逆的に変化するフォトリフラクティブ効果は、ここ数年来注目を集めている現象で、光メモリ素子や光スイッチング素子への応用が期待されている。

【0015】従来、フォトリフラクティブ現象は、ストロンチウムバリウムナイオベート（ $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ）やリチウムナイオベート（ LiNbO_3 ）等の無機物で主に見られた。これは、電界を印加した場合に屈折率が大きく変化する、変化した屈折率が安定に保持され、さらに別のパターンで光照射を行うと、最初のパターンが消去されて新たなパターンが形成される、といったいわゆる可逆的な屈折率変化を示す。

【0016】近年、有機物でも同様の効果が報告されており、有機物の場合はその屈折率変化は無機物に比較して、数倍から数十倍も大きいことが特長となっている。また、フォトリフラクティブ有機材料として、フォトクロミック材料を用いることが提案されている。フォトクロミック材料は、光を照射するだけで屈折率に変化し、屈折率に変化した後もエネルギーを消費することなく、変化した状態で屈折率を保持できるという利点を有している。さらに、着色・消色状態の屈折率変化幅も大きく、従来のフォトリフラクティブ材料と比較すると数百倍に達するという特長を有している。

【0017】また、このような性質は、光メモリだけではなく、光スイッチング素子へも非常に有効な性質である。特に光スイッチング素子に用いる場合、屈折率変化が大きいため、素子の小型化が可能となる。さらに、光による制御が可能なることから、光を用いた遠隔操作に関しても可能となるため、非常に有効である。

【0018】上記フォトリフラクティブ無機物が単結晶として用いられているのに対して、これまで有機物の場合、高品質単結晶を作製することは非常に困難であるため、ポリメチルメタクリレートやポリスチレンなどの高分子マトリックス中に分散させる方法が一般的に用いられていた。この場合、大きな屈折率変化を起こさせるには、透明媒体に分散させる有機材料の濃度を高める必要があるが、ある濃度以上に分散させると分散媒体との相分離を起こし不透明となる。また、高分子マトリックス中で有機材料自体が会合してしまい、特性が劣化する等の欠点を有していた。そのため、有機分子を透明媒体に分散させる分散膜では、十分な屈折率変化が得られず、

満足するデバイス特性が得られなかった。

【0019】このような状況に鑑みてアモルファス状態でフォトクロミック特性を有するジアリールエテン化合物が考案されている（Jpn. J. Appl. Phys. 38(1999)L1194、特開平9-241254号公報など参照）。アモルファスジアリールエテンは、スピンコート法などによる塗布方法によって薄膜形成可能であり、量産性においても優れるという利点を有する。しかしながら、これまで得られたアモルファスジアリールエテンは、ガラス転移温度が70℃程度と低く、熱安定性において問題があった。

【0020】本発明は上記従来技術の諸問題に鑑みてなされたものであって、その目的は高分子樹脂媒体中に分散させなくとも、フォトクロミック化合物単独でアモルファス薄膜を形成させることが可能で、光照射前後での吸光度や屈折率などの光学特性変化が大きく、さらにガラス転移温度が100℃以上である、優れたフォトクロミック化合物およびそれを用いた光機能素子を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のフォトクロミック化合物は、図1、図2に示すような式（1）又は式（2）で表される。なお、本発明のフォトクロミック化合物には、式（1）または（2）に光照射することにより得られる化合物（光学異性体）も含むとする。

【0022】ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々アリール基を示し、その一部が置換されていても良く、その場合の置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、又はシアノ基とする。また、 R^7 、 R^8 は、各々水素、アルキル基又はこれらと同様な性質（熱安定性や繰り返し耐久性）を付与できるアルコキシ基とする。また、Xは酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子とする。また、環Aは脂肪族環、芳香族環、酸無水物、又はマレイミド基とする。また、環Bおよび環Cはその一部が置換されていても良く、その場合の置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、又はシアノ基とする。なお、Nは窒素である。

【0023】また、図3、図4に示すような式（3）又は式（4）で表されるフォトクロミック化合物とする。ただし、環Aは脂肪族環から成り、その置換基（ C_{Z_1} ） n の Z_1 はハロゲン原子とし、 n は、2～5の整数とする。なお、環B、環C、Nは上記と同様であり、 C_{Z_1} のCは炭素である。

【0024】また、図5、図6に示すような式（5）又は式（6）で表されるフォトクロミック化合物とする。ただし、環Aはマレイミド誘導体から成る。 R^1 は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基とし、この

内、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、およびアミノ基は、一部が置換されていても良いものとする。なお、環B、環C、Nは上記と同様であり、Oは酸素である。

【0025】また、図7、図8に示すような式(7)又は式(8)で表されるフォトクロミック化合物とする。ただし、環Aはマレイン酸無水物誘導体から成る。なお、環B、環C、N、Oは上記と同様である。

【0026】上記フォトクロミック化合物は、常温でアモルファス状態にすることができ、これから成るアモルファス薄膜は、高分子樹脂等のようなマトリックス中に分散させる必要がなく、上述した従来の結晶膜と同様に単独で均質の状態にすることができるので、分散膜と比較してより大きな光学特性変化を示す。しかも、ガラス転移温度が100℃以上であるため、熱安定性にも優れるという特徴を有する。

【0027】また、上記アモルファス薄膜は、結晶膜形成に必要な真空蒸着法等の大きかりな装置を必要とせず、スピンコート法等による簡便な塗布法により形成可能である。

【0028】また、本発明の光機能素子は、基板上に上記フォトクロミック化合物から成るアモルファス薄膜を形成せしめ、この薄膜に情報の記録を行わせるように成したものである。この光機能素子によれば、上記フォトクロミック化合物から成る記録層(薄膜)を有するので、高いC/N比が得られる。

【0029】上記フォトクロミック化合物は、具体的には、ジアリールエテン骨格を有し、さらにジアリールエテン骨格内のヘテロ環上にトリアリールアミノ基が置換されていることが化学構造上の特長である。

【0030】このように、ジアリールエテン骨格を有しているフォトクロミック化合物は、図9、図10に示すように、熱不可逆的なフォトクロミック反応を示し、さらに着色状態と消色状態の双方が熱的に安定でしかも繰り返し耐久性に優れるという特徴を有している。ここで、図9および図10における右の化合物(閉環体)への反応は、350nm以下の紫外光照射により進行し、また、左の化合物(一部開環体)への反応は、450nm以上の可視光照射により進行する。

【0031】また、フォトクロミック化合物の分子内にトリアリール基が置換されているため、低分子でありながら安定なガラス状態を形成することが可能である。その結果、上記フォトクロミック化合物は、単独でアモルファス薄膜を形成することが可能であり、さらに溶液系と同様に可逆的なフォトクロミック反応を示す特長を有する。上記フォトクロミック化合物を用いることにより、吸光度変化の大きなフォトクロミック薄膜を提供することができる。

【0032】また、本発明のフォトクロミック化合物から成るアモルファス薄膜は、高分子等のようなマトリッ

クス中に分散されておらず、従来例に記載の結晶膜と同様に単独の状態であるため、分散膜と比較してより大きな屈折率変化を示す。この大きな屈折率変化を利用することにより、光スイッチ用の光伝送路としても好適に使用が可能である。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面に基づき詳細に説明する。

【0034】図1、図2に示す式(1)又は式(2)で表されるフォトクロミック化合物は、例えば図14

(a)~(d)に示す方法にて合成することができる。

【0035】すなわち、まず、図14(a)に示すように、ヘテロ環化合物とブチルリチウムを反応させる。その反応溶液に塩化亜鉛を添加して反応させることにより、亜鉛化合物が合成される。

【0036】次に、図14(b)に示すように、ヨウ素化されたアミン化合物とパラジウム金属触媒を混合した溶液に、図14(a)で得られた亜鉛化合物を加え反応させる。その結果、アミノ基が置換されたヘテロ環化合物が合成される。

【0037】次に、図14(c)に示すように、図14(b)で得られたアミノ基置換ヘテロ環化合物にヨウ素およびヨウ素酸水溶液を加え反応を行うと、ヘテロ環3位にヨウ素が置換された化合物が合成される。

【0038】そして、図14(c)で得られたヨウ素化合物とブチルリチウムを反応させ、リチウム-ハロゲン交換によりアニオン種を発生させる。このアニオン種に環A化合物(ハロゲン原子置換)を反応させることにより、目的とするジアリールエテンを合成することができる。

【0039】上記合成方法は、式(1)の化合物に関するものであるが、式(2)についても同様の方法で合成が可能である。ここで、Xは酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を示すが、特に硫黄原子であると、図9および図10における右の化合物(閉環体)の熱安定性が最も優れているので好ましい。

【0040】また、図3および図4における置換基(C_Z)_nのZは、ハロゲン原子を示し、特にフッ素原子であると、図14(d)における反応性に優れ収量が増すので好適である。

【0041】上記フォトクロミック化合物は、分子内にトリアリール基が置換されているため、低分子でありながら安定なガラス状態を示す。そのため、フォトクロミック化合物は、単独でアモルファス薄膜を形成することが可能であり、さらに溶液系と同様に可逆的なフォトクロミック反応を示す。また、上記フォトクロミック化合物から成るフォトクロミック薄膜は、高分子樹脂分散膜とは異なり、フォトクロミック化合物単一のアモルファス薄膜であるため、光吸収係数、屈折率、旋光性あるいは誘電率等の光学特性も、透明媒体に分散した分散膜と

比較して大きな値を示す。

【0042】このフォトクロミック薄膜に紫外光を照射すると、膜中でフォトクロミック反応が進行し着色する。光照射前後フォトクロミック薄膜の光学特性が、分散膜と比較して大きく変化する。特に屈折率変化は著しく、従来の分散膜では 10^{-4} オーダーであったのに対して、アモルファスフォトクロミック分子から成るフォトクロミック薄膜の場合、 10^{-2} オーダー以上の屈折率変化を示す。さらに、これを光スイッチ用の光伝送路に利用すれば、そのスイッチングは数ナノ秒内に完了するため高速応答が可能な優れた光スイッチング素子を提供できる。また、上記フォトクロミック薄膜は、真空蒸着等の大がかりな装置を用いることなく、有機薄膜形成で一般的に用いられる塗布法（スピンコート法、バーコート法、浸漬法、溶融押し出し法、又はスプレー法など）により形成可能である。具体的には、粘性の高い有機溶媒に上記フォトクロミック化合物を溶解させ、その溶液を塗布、さらに $80\sim150^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱処理することにより、薄膜形成を行うことができる。

【0043】さらに、上記方法で得られたフォトクロミック薄膜は、光記録媒体等の光機能素子に用いることができる。図11に模式的な断面図で示すように、光記録媒体P1は、例えば透光性を有するポリカーボネート等の樹脂材料やガラス等から成るディスク状の基板1上に、本発明の方法により作製したフォトクロミック体からなる薄膜を記録層2として設け、さらにこの上に反射層3を設けて構成することが可能である。

【0044】上記光記録媒体P1を構成する基板1は、透光性を有するプラスチック（例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂）やガラス、セラミック、金属等を用いることができる。また、記録層2は厚み $100\text{\AA}\sim5\mu\text{m}$ （好ましくは $1000\text{\AA}\sim1\mu\text{m}$ ）程度に積層し、さらにこの上に蒸着法等により高反射で腐食され難い金属（Au, Al, Ag, Cu, Cr, Ni等）や半金属（Si等）等から成る反射層3を厚み $50\text{\AA}\sim3000\text{\AA}$ （より好ましくは $100\text{\AA}\sim3000\text{\AA}$ ）程度に積層する。

【0045】なお、記録層2の厚みは上記範囲より薄すぎると光感度が得られない。また、厚すぎると厚み方向に光反応速度が遅くなるので好ましくない。反射層3ではその厚みが上記範囲より薄すぎると反射率が得られない。

【0046】上記のように構成した光記録媒体P1によれば、基板1より入射した光L1で情報の記録ができ、反射光L2を検出することにより、情報の読み出しを行うことができる。

【0047】なお、基板1に不透明なものを使用する場合には、例えば図12に示すように、反射機能を有する

基板1'上に記録層2を設け、入射光L1により情報の記録を行い、反射光L2により情報の再生を行うようにした光記録媒体P1'としてもよい。また、図11において反射層3を基板1上に設け、次いで記録層2をその上に設けるようにし、記録層2側から光を照射するようにしても良い。また、これら層構成は最小限度必要な構成であって、例えば反射層や記録層を保護層で覆って多数の層構成としても良い。

【0048】かくして、反射率変化が大きく、さらに着色・消色の繰り返し耐久性が良好な光記録媒体P1とすることができる。

【0049】また、上記のように基板上に記録層と反射層とから成る積層体を配設する以外に、図13に示すように、透光性の基板1上に記録層2を設け、入射光L3により情報を記録し、入射光L3と出射光L4の検出により光透過率の差によって情報の再生を行うようにした光記録媒体P2とするようにしても良い。なお、この場合においても、記録層を透光性の保護層等で覆って多数の層構成としても良い。

【0050】また、光記録媒体の再生を記録層の屈折率差で行う場合、層の基本構成は図13に示す光記録媒体P2と同様とし、これを図21に示すような光学系に配置し、情報の記録および再生を行うことも可能である。すなわち、情報を記録する場合は図21(a)に示すように、例えば波長 350nm 程度のアルゴンレーザーもしくは波長 633nm 程度のHe-Neレーザー等の書き込み光23を使用し、ビームスプリッタ21、ミラー22a, 22bを介して記録層2へ照射し、記録層2の屈折率を変化させ情報の記録を行う。また、情報の再生には、図21(b)に示すように、例えば波長 830nm 程度の読み出し光24を使用し、ミラー22aを介して記録層2に照射し、検出器25で検出することにより情報を再生する。

【0051】また、本発明のフォトクロミック薄膜は、例えば図22に示す光スイッチング素子の光伝送路に好適に用いることができる。従来フォトリフラクティブ材料を用いた光スイッチングの場合、電界印加しなければならぬという問題を有していたが、本発明のフォトクロミック薄膜を用いる場合、電界を印加しなくても光だけで制御可能であるため、エネルギーを消費することなく動作させることが可能となる。

【0052】例えば、上記フォトクロミック材料を用いた、 2×2 マツハツェンダ型の光導波路素子Hを図22に示す。同図において、11はガラス等の透明材料より成る光導波路用の基板、12はPMMA（ポリメタクリル酸メチル）等から成るクラッド層、13はフォトクロミック薄膜から成る上部クラッド層、14はフッ素添加PMMAから成り、その一部にジアリールエテン誘導体等のフォトクロミック材料が分散された光導波路、15はフッ素添加PMMAから成る光導波路、16は光導波

路14のうち前記フォトクロミック材料で構成された光機能部である。

【0053】このような光導波路素子Hにおいて、基板11の裏面から紫外光（波長約380nm以下）又は青色光（波長約380～約450nm）を照射すると、光機能部16の分子構造および屈折率が変化し、ポート1, 2より入射された赤外光（信号光：波長1.55μm）は、光導波路14, 15が近接および分離する分岐部B1で結合し相互に干渉等の作用をし、分岐部B2で再び結合し合波する。そして、分岐部B2で合波する際に、光導波路14, 15を個別に導波された光の位相差に応じて干渉が生じ、ポート3, 4の出射光強度を制御できる。

【0054】また、基板11の裏面から赤色光（波長600～780nm程度）又は黄色光（波長450～600nm程度）を照射することにより、光機能部16の分子構造が元に戻り、紫外光又は青色光を照射する前の屈折率となる。

【0055】このとき、上記の如く屈折率を変化させると、光機能部16を伝播する光の波長が変化する。そして、分岐部B1で同位相で分岐した光は分岐部B2で合波するが、分岐部B2に至った2つの光の位相差を制御することでポート3, 4の光出力比を調整できる。前記位相差をどの程度制御できるかは光機能部16長に比例し、光機能部16長を最適に設定することにより所望のスッチング機能が得られる。

【0056】なお本発明の形態では、図1および図2に示す式(1), (2)で表されるジアリールエテン骨格を含み、さらに分子内にトリアリールアミノ基を有するフォトクロミック化合物と、該フォトクロミック化合物から成るアモルファスフォトクロミック薄膜を光記録媒体および光スイッチ素子等に用いられる光導波路体に適用した場合について示したが、これに限定されるものではなく、例えば調光材料や光センサ等に適用が可能である。またこのフォトクロミック薄膜形成する基板も上記材料に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で適宜変更実施が可能である。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明の要旨を逸脱しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】図15に示す式(9)のフォトクロミック化合物を以下の通りに合成した。

(1) 2,4-ジメチルチオフェン（図16の式(10)）の合成：まず、300ミリリットルの三ツロフラスコに3-メチルチオフェンを25.5g（0.26モル）、乾燥エーテル125ミリリットル、TMEDA（テトラメチルエチレンジアミン）を33.2gを入れ、反応系を0℃まで冷却した。この反応溶液に204ミリリットルのノルマルブチルリチウムをヘキサン中に溶解させて成

る混合溶液をゆっくりと滴下し、0℃で1時間、さらに室温で2時間攪拌した。

【0058】次いで、再び氷冷しながら17.5ミリリットルのヨウ化メチルを加え、0℃で2時間、さらに室温で3時間攪拌した。攪拌終了後、水を加えて有機層と水層を分離した後、水層をエーテルで抽出した。有機層を希塩酸、さらに水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。そして、硫酸マグネシウムをガラスフィルターで除去した後、溶媒を減圧留去し、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製、減圧蒸留を行い、無色液体の2,4-ジメチルチオフェンを得た。ここで、この場合の収量は19.8g、収率は68%であった。

(2) 2,4-ジメチル-5-(4-(N,N'-ジフェニルアミノ)フェニル)チオフェン（図17に示す式(11)）の合成：500ミリリットルの三ツロフラスコに2,4-ジメチルチオフェンを22.4g（0.2モル）、乾燥エーテル200ミリリットル、TMEDAを22.5g（0.22モル）を入れ、室温で攪拌しながら、ノルマルブチルリチウム／ヘキサン溶液を177ミリリットル（1.4モラー（モル／リットル）、0.22モル）を加え、室温にて2時間攪拌した。

【0059】2時間後、室温にて反応系に塩化亜鉛／エーテル溶液200ミリリットル（塩化亜鉛0.2モル）を加え、室温にてさらに5時間攪拌した（反応溶液A）。

【0060】次に、別の500ミリリットルの三ツロフラスコに4-ヨード-4',4''-ジメチルトリフェニルアミンを92.3g（0.2モル）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムを2.31g、乾燥テトラヒドロフランを200ミリリットルを入れ、室温にて1時間攪拌した。1時間後、この反応溶液に先に調整した反応溶液Aを室温にて滴下した。滴下終了後、反応系を50℃まで加熱し、50℃にて2時間、さらに室温にて5時間攪拌を行った。

【0061】攪拌終了後、水を加えて有機層と水層を分離した後、水層をエーテルで抽出した。有機層を希塩酸、さらに水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをガラスフィルターで除去した後、溶媒を減圧留去し、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、式(11)で表される無色液体の目的化合物を得た。ここで、この場合の収量は70.74g、収率は92%であった。

(3) 3-ヨード-2,4-ジメチル-5-(4-(N,N'-ジフェニルアミノ)フェニル)チオフェン（図18の式(12)）の合成：2リットルの三ツロフラスコに2,4-ジメチル-5-(4-(N,N'-ジフェニルアミノ)フェニル)チオフェン（図17の式(11)）を38.3g（0.1モル）、酢酸を650ミリリットル、四塩化炭素を650ミリリットル入れた。これにヨウ素酸水溶液（ヨウ素酸3.8

g (0.022モル) を水1.0ミリリットルに溶解した溶液と、ヨウ素を8.73g (0.034モル) を加え、2時間加熱還流を行った。この加熱還流終了後、これに水を加えて有機層と水層を分離した後、水層をクロロホルムで抽出した。

【0062】そして、有機層を炭酸ナトリウム水溶液、チオ硫酸ナトリウム、さらに水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをガラスフィルターで除去した後、溶媒を減圧留去し、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、式(12)で表される無色液体の目的化合物を得た。ここで、この場合の収量は36.65g、収率は72%であった。

(4) フォトクロミック化合物(式(9))合成: 500ミリリットルの三口フラスコに3-ヨード-2,4-ジメチル-5-(4-(N,N'-ジフェニルアミノ)フェニル)チオフェン(式(12))を35.63g (0.07モル)、乾燥テトラヒドロフランを150ミリリットル入れ、反応系をドライアイス/メタノールバスで冷却した。この反応溶液に75ミリリットル(0.105モル)のノルマルブチルリチウム/ヘキサン溶液をゆっくりと滴下し、-78℃で1時間攪拌した。

【0063】次いで、この反応溶液に2.35ミリリットル(0.0175モル)のパーフルオロシクロペンテンを加え、0℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、水を加えて有機層と水層を分離した後、水層をエーテルで抽出した。有機層を希塩酸、さらに水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをガラスフィルターで除去した後、溶媒を減圧留去し、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、図19の式(9)で表される白色固体の目的化合物を得た。ここで、この場合の収量は38.08g、収率は58%であった。

【0064】得られた4つの化合物(式(9)~式(12))に関して、¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IR、GC/MSにて構造解析を行ったところ、いずれの化合物においても目的生成物であることを確認した。

【実施例2】実施例1により得られたフォトクロミック化合物(式(9))のフォトクロミック反応を調べた。図27に示すように、式(9)の化合物は、306nmおよび333nmに極大波長を有する。また、そのモル吸光係数は、48000(306nm)、52000

(333nm)と大きな値を示すことが判明した。さらにこの化合物に、波長313nmの紫外光を照射したところ、溶液は青色に着色し、その吸収極大は595nm付近に観測された。また、式(9a)の化合物のモル吸光係数は、21000(595nm)であった。

【0065】上記フォトクロミック反応は、紫外光および可視光の照射により可逆的に進行した。図23における閉環反応(左→右)および開環反応(右→左)の量子

収率は、それぞれ0.44、0.005であった。また、光定常状態における式(9a)の化合物への異性化率は、ほぼ100%であることが判明した。

【0066】DSC測定の結果、式(9)および式(9a)の化合物は、それぞれ103℃、124℃付近にガラス転移温度を持つことを確認した。光による可逆的なフォトクロミズムを示す材料としては最高値を示した。また、式(9a)は、180℃付近に熱による異性化反応(熱戻り)由来の発熱ピークがあることが判明した。式(9a)は、室温で十分に安定であるが、200℃程度の熱により光異性化反応が進行することを確認した。

【実施例3】実施例1で得られたフォトクロミック化合物(式(9))をトルエンに溶解させた後、石英基板上にスピンコート法に塗布し、90℃でベーキングすることによってフォトクロミック薄膜(薄膜1)を作製した(膜厚1μm)。一般に有機薄膜は、結晶化する傾向が強く、長時間放置すると結晶化してしまい、その結晶化部分が欠陥となり特性低下を引起す。しかしながら、式(9)の化合物から成る薄膜1は、半年以上放置しても結晶化による欠陥の発生はなく、さらに特性低下も見られないことを確認した。得られた薄膜1をX線回折測定および偏光顕微鏡観察を行ったところ、X線回折測定ではブロードなハローが観測されるだけであり、偏光顕微鏡観察においてはクロスニコル状態で光が透過せず黒色であることが観測され、均一なアモルファス薄膜であることを確認した。

【0067】以上のようにして作製した薄膜1に紫外光(313nm)を照射すると膜が緑色に着色された。このときの薄膜の吸収スペクトルを測定したところ、図28に示すように、606nm付近に吸収極大を持つことを確認した。さらに、この光照射による吸収波長の変化は、可逆的に起こることを確認した。そして、薄膜状態においても可逆的なフォトクロミック反応が進行することが判明した。

【0068】薄膜1は式(9)の化合物から成る単独膜であるため、膜厚を十分に確保しなくとも、十分な吸光度変化が得られた。従来高分子分散膜では十分な吸光度変化を得るため、分散濃度や膜厚を向上させる必要があり効率的ではなかった。

【0069】さらに、薄膜1は高分子分散膜とは異なり、He-Cdレーザー光(波長:442nm)でも光異性化反応が進行することが判明した。また、単独アモルファス膜であるため、分散膜の状態とは異なりπ電子共役長がのびたものと考えられる。

【0070】これにより、本発明の材料から成るアモルファス薄膜は半導体レーザーを用いることができるため、システムの汎用性向上、小型化を実現させることができる。

【0071】また、得られた薄膜1は、1万回以上繰返してフォトクロミック反応を行っても、化合物劣化による

特性低下は見られなかった。また、暗所 80℃条件下 500 時間以上放置しても特性低下は見られなかった。

【0072】比較例 1：比較として、式 (9) の化合物における窒素上の置換基 (トリル基) にかえ、エチル基を導入した図 24 に示す式 (13) の化合物について、スピンコート法により薄膜作製を行ったところ、膜形成後すばやく結晶化が進行し、均一なアモルファス薄膜は得られなかった。

【0073】比較例 2：さらに比較として、式 (9) の化合物を PMMA に 30 重量部、濃度分散させたフォトクロミック薄膜 (薄膜 2) を膜厚 1 μm で作製した。PMMA 分散膜では、式 (9) の濃度が 30 重量部を越えると特性劣化が起ることを確認した (図 20 を参照)。

【実施例 4】実施例 3 および比較例 2 により作製した薄膜 1 および薄膜 2 に 633 nm、817 nm、および 1550 nm のレーザー光を照射し、紫外光の照射前後における屈折率変化を調べた。

【0074】図 25 および図 26 に示すように、紫外光照射によるフォトクロミック反応を進展に伴い、屈折率が大きくなることを確認した。このように、光照射量を制御することにより、屈折率をアナログ的に制御することができるので、ホログラムメモリや多層記録などへ好適に応用することができる。

【0075】光照射前の状態と光定常状態における屈折率差は、薄膜 2 では 2×10^{-3} であった (図 26 を参照) のに対して、薄膜 1 では 1桁大きい 1.2×10^{-3} であることが判明した (図 25 を参照)。これは、薄膜 1 が、フォトクロミック化合物単独でアモルファス薄膜形成されていることにより、PMMA 分散系に比べて、フォトクロミック分子構造変化による屈折率変化が大きく影響したためであると考えられる。

【実施例 5】実施例 3 で得られたフォトクロミック薄膜を用いて図 11 に示す光記録媒体 P1 を作製した。透光性を有するポリカーボネート基板上に実施例 1 で得られたフォトクロミック化合物 (式 (9)) から成る記録層を積層し、さらにこの上に A1 層から成る反射層を積層した。そして、この上にアクリル樹脂から成る保護層を形成し光記録媒体を作製した。

【0076】この光記録媒体全面に紫外光を照射して、記録層のフォトクロミック化合物を着色状態にした後、波長が 400 nm および 680 nm の半導体レーザーをピックアップに搭載した装置を用いて記録再生の評価を行った。400 nm のレーザーを 10 mW のパワーで記録を行い、680 nm のレーザーを 0.2 mW のパワーで再生を行ったところ、50 dB 以上の高い C/N 比の再生信号が得られた。再生回数は 1 万回以上であった。

【実施例 6】実施例 3 で得られたフォトクロミック薄膜を用いて、図 12 に示す光記録媒体 P2 を作製し、He-Cd レーザー (波長 442 nm) を記録光とし、フォ

トクロミック薄膜にデータを記録した。記録したデータは半導体レーザー (波長 830 nm) で屈折率差として読み出すこと (再生) ができた。

【実施例 7】実施例 3 で得られたフォトクロミック薄膜 1 を用いて光導波路を作製し、スイッチング現象を確認した。すなわち、図 22 に示すような光導波路素子を作製した。ここで、11 はガラス基板、12 は PMMA から成るクラッド層、13 はフォトクロミック薄膜 1 から成る上部クラッド層、14 はフッ素添加 PMMA から成り、その一部にジアリールエテン誘導体のフォトクロミック材料が分散された光導波路、15 はフッ素添加 PMMA から成る光導波路、16 は光導波路 14 のうち上記フォトクロミック材料で構成された光機能部とした。作製した導波路に波長 1.55 μm の光を通しておき、紫外光を照射したところ屈折率が変化し、波長 1.55 μm の光をスイッチングできることが判明した。また、スイッチング速度は従来の分散膜により作製された導波路よりも 10⁴ 倍以上も速くなることが判明した。

【0077】

【発明の効果】本発明のフォトクロミック化合物は、ジアリールエテン骨格を含み、さらに分子内にトリアリールアミノ基を有しているため、フォトクロミック化合物単独でアモルファス薄膜を形成させることが可能であり、フォトクロミック分子の持つ機能を有効に発現することができ、これにより、優れた光学特性を有するフォトクロミック薄膜を提供することができる。

【0078】また、薄膜形成において、真空蒸着法等の大きな装置を必要とせず、スピンコート法等による塗布法により形成が可能となるので、生産性を従来のものより大幅に向上させることができる。

【0079】さらに、本発明のフォトクロミック薄膜を光機能素子の記録層に用いた場合、繰り返し耐久性に優れ、さらに光学特性に優れたものを提供することができ、また、光照射前後の吸光度変化および屈折率変化が、従来の高分子樹脂分散膜よりも非常に大きいので、優れた光記録媒体や光スイッチ用の光伝送路を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 2】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 3】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 4】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 5】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 6】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 7】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 8】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 9】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学反応式を示す図である。

【図 10】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学反応式を示す図である。

【図 11】本発明に係わる光記録媒体を説明する概略断面図である。

【図 12】本発明に係わる光記録媒体を説明する概略断面図である。

【図 13】本発明に係わる光記録媒体を説明する概略断面図である。

【図 14】(a) ~ (d) は本発明に係わるフォトクロミック化合物を合成するときの化学反応式である。

【図 15】本発明に係わるフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 16】本発明に係わるフォトクロミック化合物を合成するときの化学反応式を示す図である。

【図 17】本発明に係わるフォトクロミック化合物を合成するときの化学反応式を示す図である。

【図 18】本発明に係わるフォトクロミック化合物を合成するときの化学反応式を示す図である。

【図 19】本発明に係わるフォトクロミック化合物を合

成するときの化学反応式を示す図である。

【図 20】PMMA 分散膜における分散濃度依存性を示す線図である。

【図 21】(a), (b) は、それぞれ本発明に係る光記録媒体への情報の記録方法および再生方法を説明する概略断面図である。

【図 22】本発明に係る光導波路体を模式的に説明する斜視図である。

【図 23】本発明に係るフォトクロミック反応を説明する図である。

【図 24】本発明の実施例に対する比較例を説明するためのフォトクロミック化合物の化学式を示す図である。

【図 25】薄膜 1 の屈折率変化を説明する線図である。

【図 26】薄膜 2 の屈折率変化を説明する線図である。

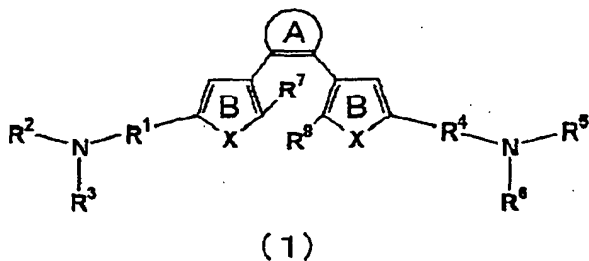
【図 27】本発明に係るフォトクロミック化合物の紫外光照射前後の吸光度変化を示す線図である。

【図 28】薄膜 1 の紫外光照射前後の吸光度変化を示す線図である。

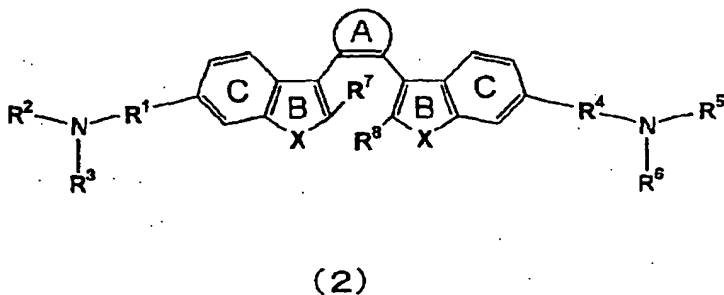
【符号の説明】

- 1 : 基板
2 : 記録層
3 : 反射層
P1、P1'、P2 : 光記録媒体
H : 光導波路素子

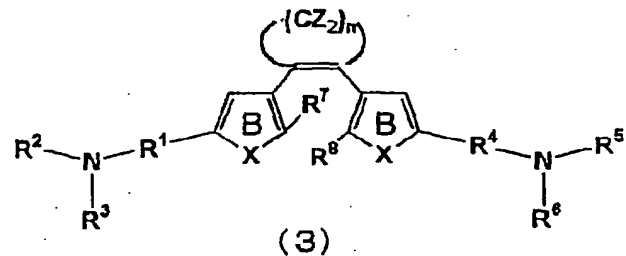
【図 1】



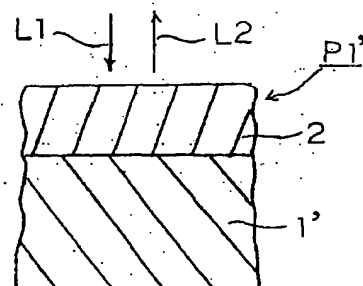
【図 2】



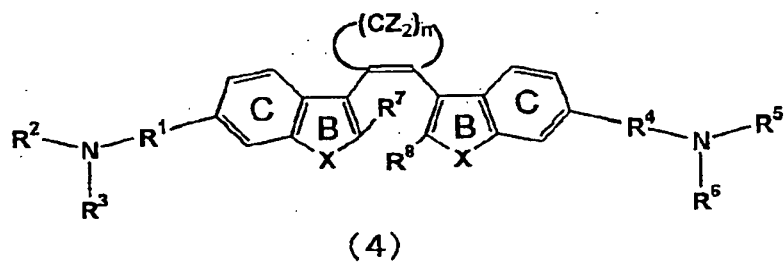
【図 3】



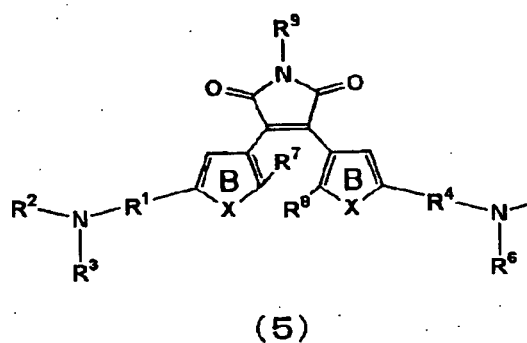
【図 12】



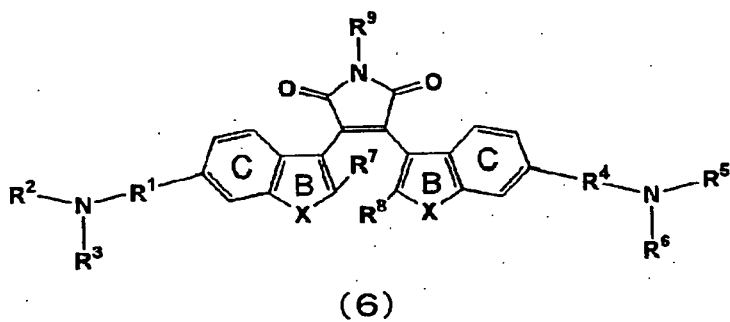
【図 4】



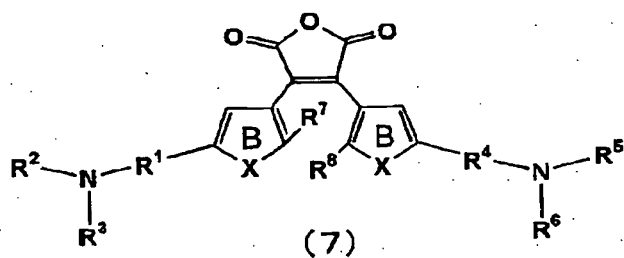
【図 5】



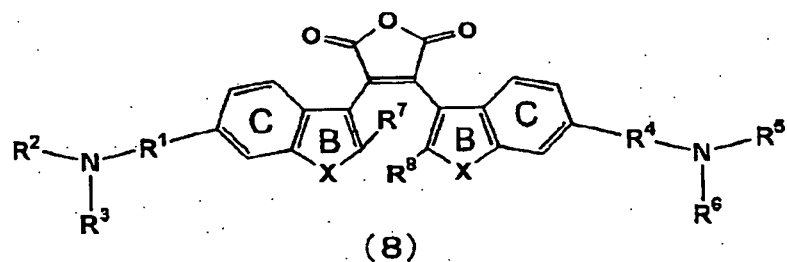
【図 6】



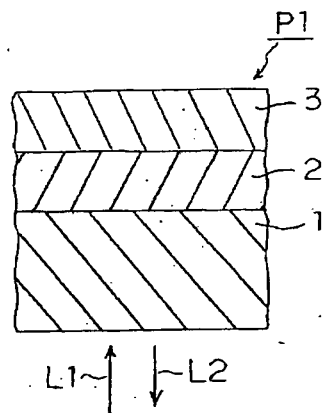
【図 7】



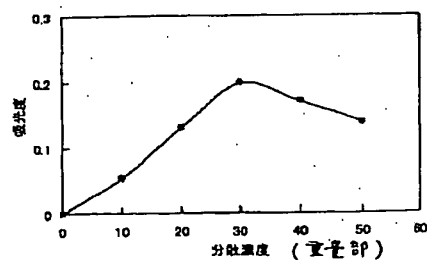
【図 8】



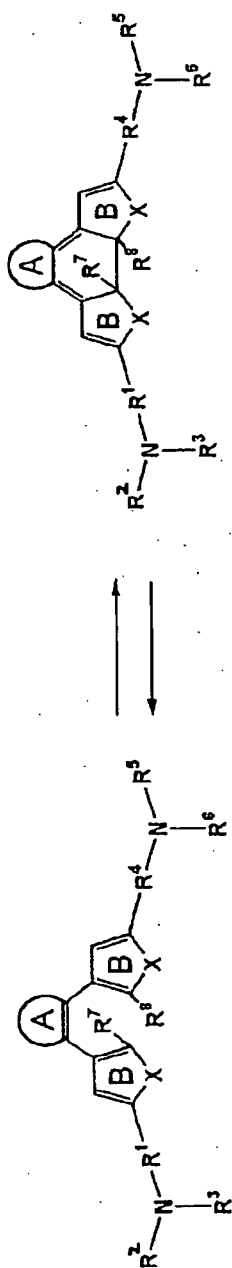
【図 11】



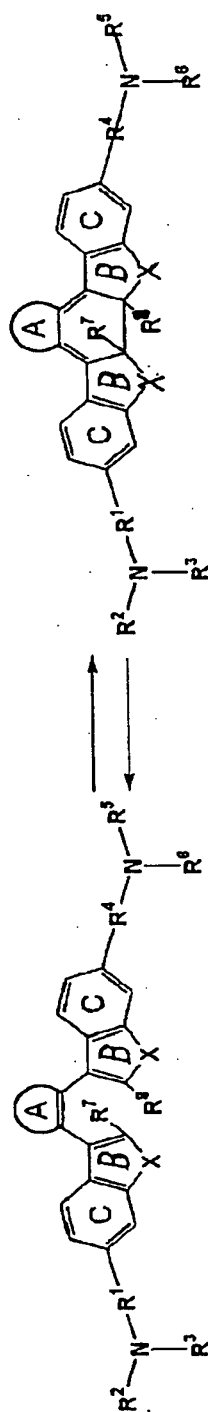
【図 20】



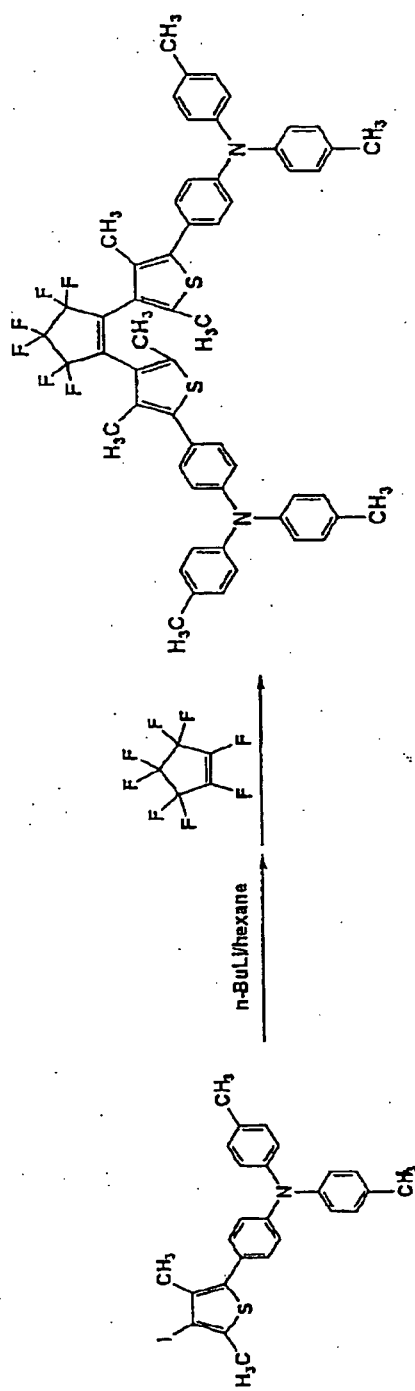
【図 9】



【図 10】

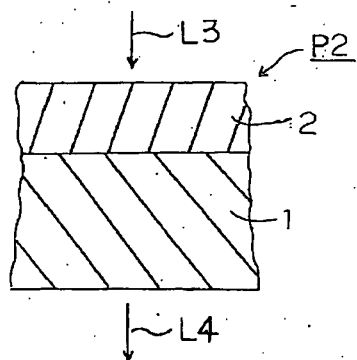


【図 19】

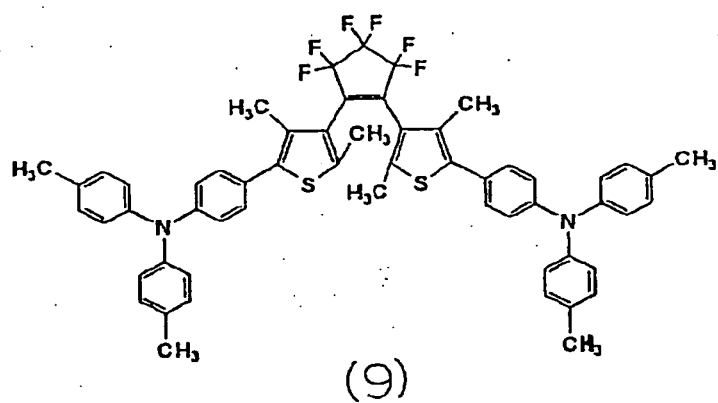


(9)

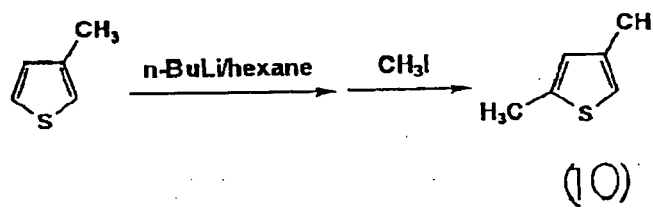
【図 13】



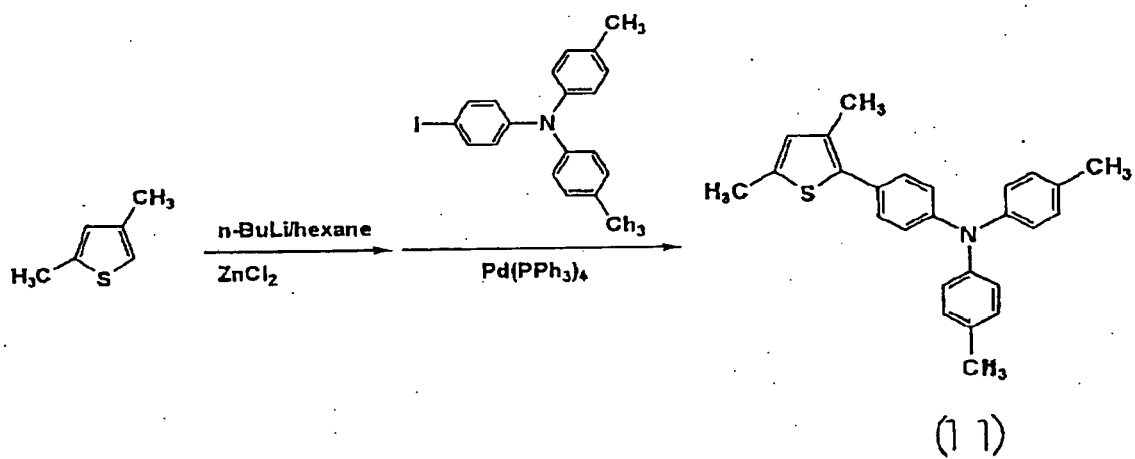
【図 15】



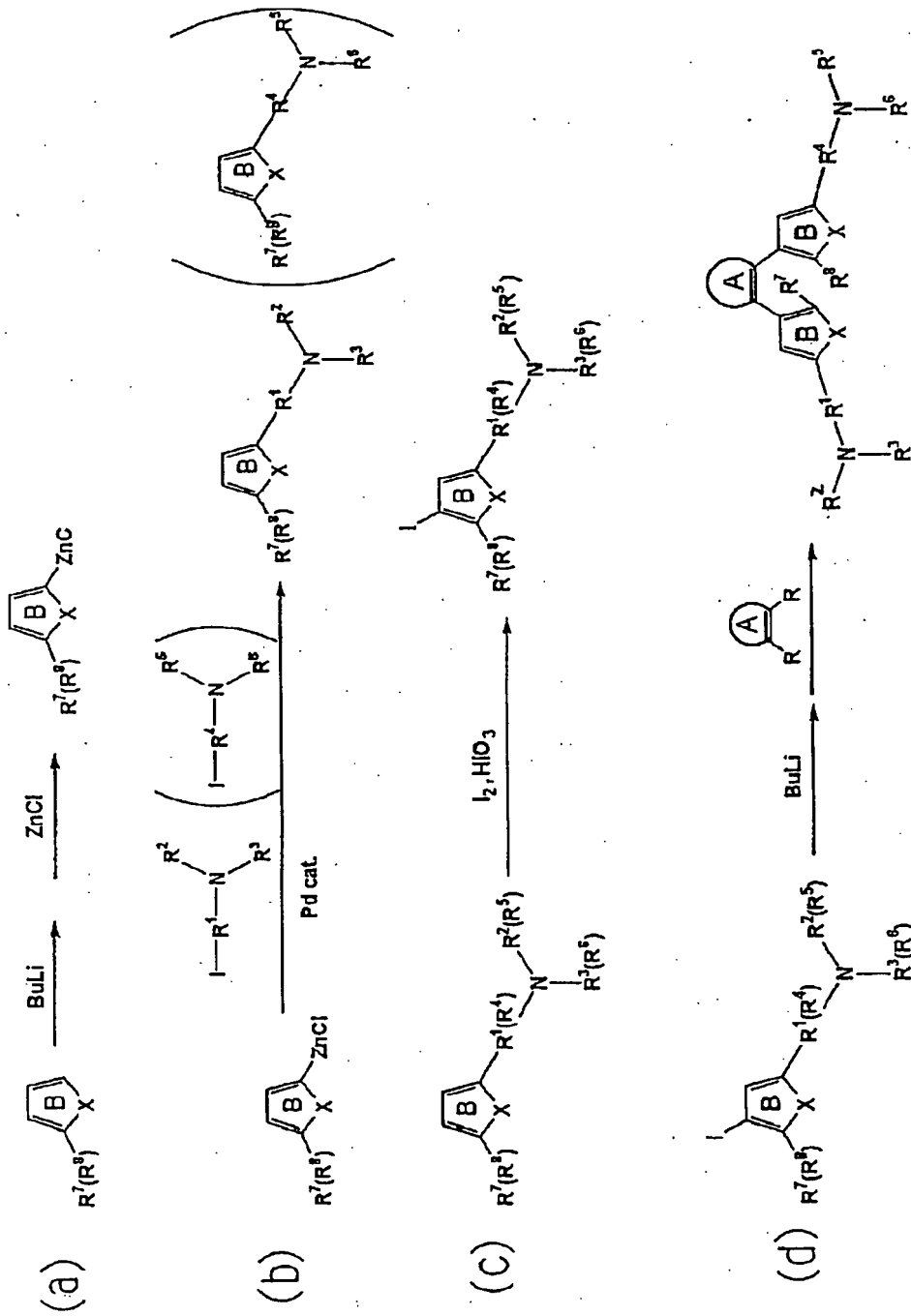
【図 16】



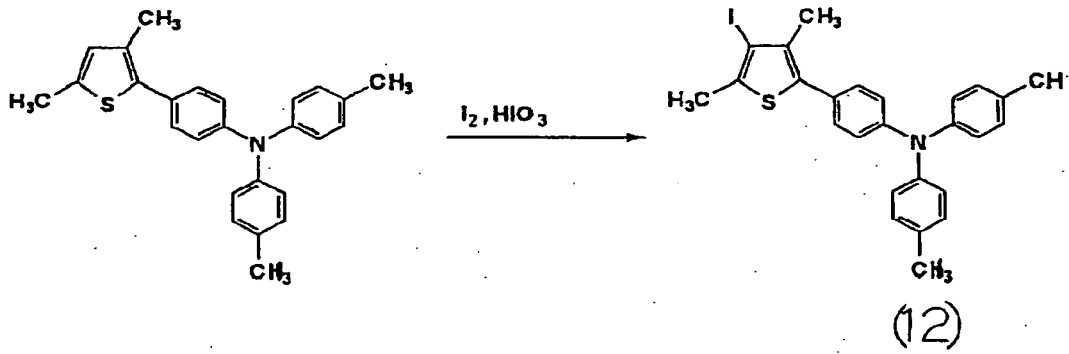
【図 17】



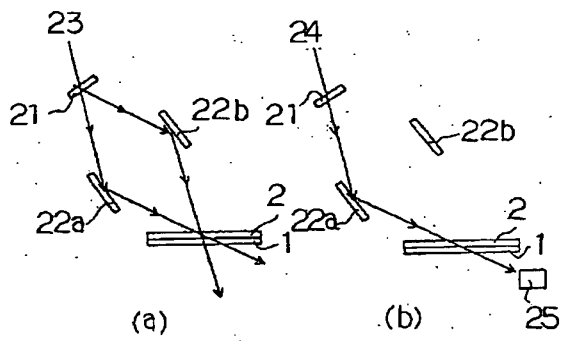
【図 14】



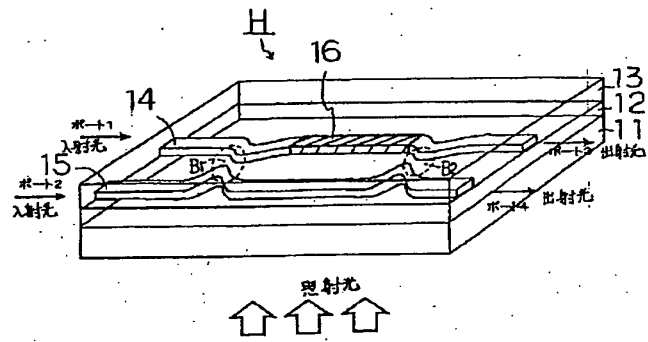
【図 18】



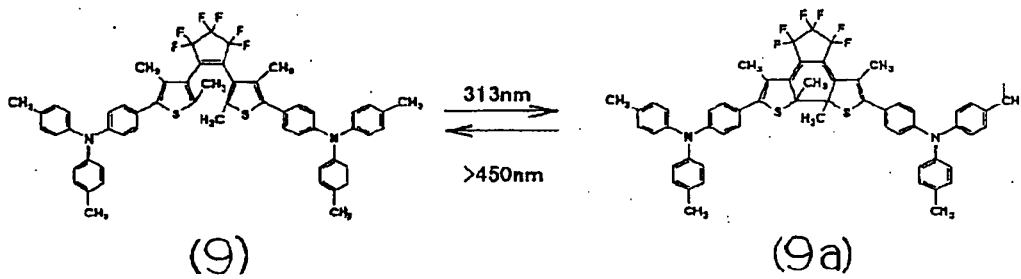
【図 21】



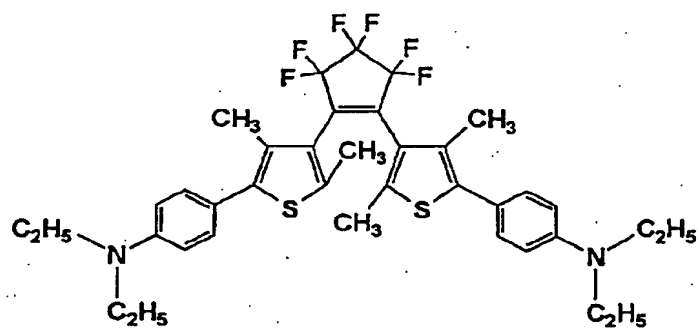
【図 22】



【図 23】

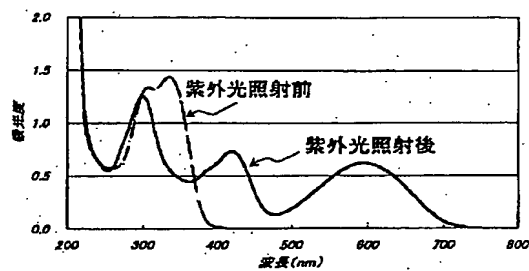


【図 24】

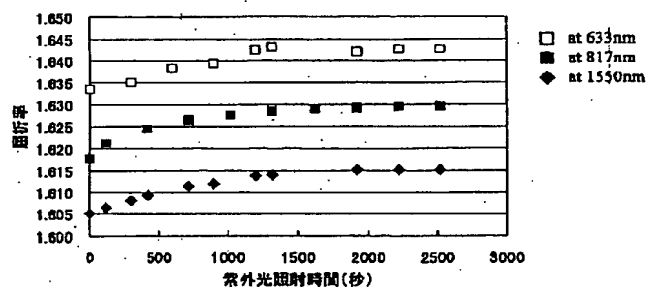


(13)

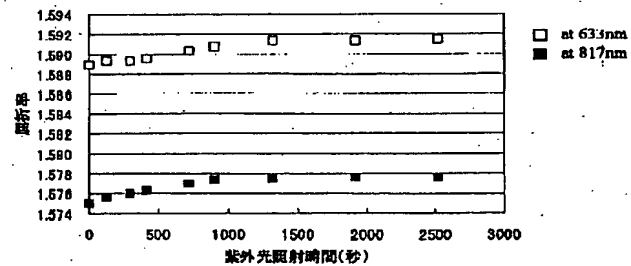
【図 27】



【図 25】



【図 26】



【図 28】

